PCT

(30) Données relatives à la priorité:





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAFTE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6:		(11) Numéro de publication internationale:	WO 97/48016
G03C 5/56, B41M 3/14, 5/28	A1	(49) That do not live the first of the live of	

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01044

(22) Date de dépôt international: 11 juin 1997 (11.06.97)

96/07240 11 juin 1996 (11.06.96) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GEMPLUS [FR/FR]; Parc d'Activité de Gémenos, Avenue du Pic de Bertagne, Boîte postale 100, F-13881 Gémenos (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CORNIGLION, Isabelle [FR/FR]; Quartier Raton, 1, rue du Four Neuf, F-13390 Auriol (FR). GELLIS, Armand [FR/FR]; 27, traverse des Cyprès, F-13013 Marseille (FR). GUGUEL-METTI, Robert [FR/FR]; Bâtiment B3, Résidence les Alisiers, Boulevard des Alisiers, F-13009 Marseille (FR). LERICHE, Christian [FR/FR]; Ancien Chemin de Peynier, Les Vauds Ouest, F-13530 Trets (FR). MORGAVI, Paul [FR/FR]; 16, lotissement Fardeloup, F-13600 La Ciotat (FR). SAMAT, André [FR/FR]; 72, chemin de la Grave, F-13013 Marseille (FR).

(74) Mandataire: NONNENMACHER, Bernard; Gemplus S.C.A., Z.J. Athélia III, Voie Antiope, F-13705 La Ciotat Cedex (FR).

(43) Date de publication internationale: 18 décembre 1997 (18.12.97)

(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, HU, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, Fl, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PRINTING ON A PORTABLE DATA MEDIUM, PARTICULARLY A SMART CARD, AND RESULTING PRINTED DATA MEDIUM

(54) Titre: PROCEDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCEDE

(57) Abstract

A method for printing on an exposed polymerised thermoplastic or curable layer of the body of a portable data medium, and a portable data medium, particularly a chip card, comprising a polymerised layer, are disclosed. The method comprises the steps of mixing a polymerisable thermoplastic or curable binder and at least one light-sensitive compound responsive to laser radiation having a predetermined wavelength in such a way that it changes from a first state to a second coloured state, in order to form a mixture; exposing the mixture to the laser radiation having a predetermined wavelength; and polymerising the mixture to form the polymerised layer of the body of the data medium. The method is particularly suitable for printing on smart cards.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable ainsi qu'un support d'information portable, notamment carte à puce, comportant une couche polymérisée. Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'il comporte des étapes suivantes: de mélange d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré, en vue de former un mélange; d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée; de fixation du second état coloré; et, de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support. L'invention s'applique, en particulier, à l'impression de cartes à mémoire.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	Fl	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ.	Azerbaldjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	32 TD	Swaziiang Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	,
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar		Togo
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TJ.	Tadjikistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	.,,,,,,	de Macédoine	TM	Turkménistan
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TR	Turquie
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN		TT	Trinité-et-Tobago
BR	Brésil	IL.	Israel	MR	Mongolie	UA	Ukraine
BY	Bélarus	is	Islande	MW	Mauritanie	UG	Ouganda
CA	Canada	(T	Italie		Malawi	US	Etats-Unis d'Amériqu
CF	République centrafricaine	JP	Japon	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CG	Congo	KE	Kenya	NE	Niger	VN	Viet Nam
СН	Suisse	KG	•	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CI	Côte d'Ivoire	KP	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
СМ	Cameroun	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CN	Chine		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CU	Cuba	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CZ		KZ	Kazakstun	RO	Roumanie		
DE	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DK	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
EE	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
C.E.	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

. WO 97/48016 PCT/FR97/01044

PROCEDE D'IMPRESSION D'UNE COUCHE D'UN CORPS DE SUPPORT PORTABLE, NOTAMMENT CARTE A MEMOIRE, ET CORPS DE SUPPORT IMPRIME SELON UN TEL PROCEDE

L'invention a trait au domaine de l'impression et concerne, plus particulièrement, l'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou thermodurcissable apparente d'un corps de support d'information portable.

Le terme impression doit être considéré, dans la présente invention, dans un sens large, comme étant une technique dans laquelle on exerce une action sur un objet de manière à laisser une marque visible sur ledit objet. Le support d'information portable peut être quelconque. Il s'agit toutefois notamment de supports d'information standards au format carte à puce auxquels il sera fait référence dans la description qui suit.

Les cartes à puce et, plus généralement, les cartes à mémoire comportent un corps de carte thermoplastique ou thermodurcissable formé d'une ou plusieurs couches. Deux faces dudit corps sont apparentes. Ces faces montrent un dessin, un logo, une reproduction photographique ainsi que, bien souvent, des informations écrites imprimées série en selon différents procédés connus.

Certains procédés d'impression font intervenir un simple dépôt d'encre classique. D'autres procédés, généralement plus rapides et précis, font intervenir des lasers.

Parmi ces derniers, on connaît des procédés dans lesquels on effectue un transfert thermique d'une encre colorée au moyen d'un laser et à partir d'un film de transfert thermorésistant appliqué sur une face du corps de carte polymérisé. Avec différents films ou

5

10

15

10

différents segments d'un même film comportant des encres de différentes couleurs, on obtient un corps de carte montrant un motif coloré selon le parcours du rayonnement laser sur le ou les films. Toutefois, de tels procédés, dits indirects, exigent l'intermédiaire d'un film à partir duquel vont diffuser les encres et sont donc lents. De plus, étant donné que le diamètre du rayonnement laser appliqué sur le ou les films doit être suffisant de manière à ce que les encres puissent être transférées à la surface et/ou dans le corps de carte et que, par ailleurs, les encres colorées, qui n'étaient pas initialement présentes dans le corps de carte, sont susceptibles de diffuser dans ledit corps, la définition du motif obtenu est médiocre.

15 Dans d'autres procédés connus, on enlève, grâce à un laser de type YAG réglé de manière à émettre un rayonnement électromagnétique dans l'infra-rouge, une zone déterminée d'une couche supérieure d'un corps de carte multicouches de façon à ce qu'une sous-couche 20 dudit corps, dont la couleur est différente de celle la couche supérieure, apparaisse. Avec plusieurs couches superposées de différentes couleurs, il est possible d'obtenir un corps de carte multicolore dont le motif est défini par un balayage dirigé du rayonnement laser. 25 Cependant, l'ablation de toutes les couches ou souscouches qui recouvrent une sous-couche pour obtenir une couleur donnée d'une zone déterminée de ladite souscouche nécessite, en théorie, plusieurs passages du laser, ce qui allonge la durée des procédés. En outre, 30 des produits sont gaspillés et la surface du corps de carte imprimé ne reste pas intacte puisqu'elle montre des différences de relief. De ce fait, il n'est pas toujours possible de placer correctement, sur ledit

10

15

20

25

30

corps de carte, un film transparent de protection parfaitement plan.

D'autres procédés encore proposent soit une évaporation de zones particulières de la surface du corps de carte, soit un moussage desdites zones. Cette évaporation ou ce moussage sont induits par la chaleur dégagée d'un rayonnement laser. L'évaporation laisse un trou et peut faire apparaître une sous-couche colorée du corps de carte. Le moussage change la nature de la surface du corps de carte qui montre par exemple des différences d'indice de réfraction à l'origine des motifs. Ces procédés sont en général lents et définition du motif, ainsi que son contraste, sont médiocres. En outre, comme précédemment, la surface du corps de carte ne reste pas intacte.

Enfin, des procédés dits de blanchiment proposent une destruction dirigée et sélective de pigments ou autres molécules colorées contenus dans une couche du corps de carte par un laser dont le rayonnement est émis dans le domaine visible. La couleur apparaît de manière négative. Aussi, pour faire apparaître une irradiations donnée, deux laser couleur nécessaires. Par exemple, pour faire apparaître du bleu à la surface d'une couche noire d'un corps de carte comportant à la fois des pigments bleus, rouges et jaunes, deux rayonnements lasers détruisent localement pigments rouges, l'autre, les l'un, les jaunes. Si l'on souhaite obtenir du blanc, on irradie la couche noire du corps de carte de trois rayonnements laser de différentes lonqueurs d'onde. Ces procédés lents puisque l'obtention d'une couleur en un point donné nécessite plusieurs irradiations. De plus, le blanc obtenu est imparfait puisque la destruction des pigments ou molécules colorées n'est jamais totale

et, en pratique, on constate que les couleurs obtenues sont pâles.

Considérant l'état de la technique précité, un problème que se propose de résoudre l'invention est de proposer un nouveau procédé d'impression en série d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, qui soit rapide et qui laisse la surface de ladite couche intacte.

La solution revendiquée de l'invention a pour objet un procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :

15 - de mélange

d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et

d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de 20 manière à passer d'un premier état à un second état coloré,

en vue de former un mélange ;

- d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;
- de fixation du second état coloré ; et,
 - de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.

Ainsi, pour obtenir une couleur donnée, on procède de manière positive : on irradie le composé photochromique adéquat avec un unique rayonnement laser de longueur d'onde choisie.

Par ailleurs, l'invention a pour objet un support d'information portable comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable imprimée

25

10

15

20

25

30

apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou durcissable ; et

- au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.

La description qui va suivre permettra de mieux comprendre la manière dont l'invention peut être mise en pratique. Elle est rédigée au regard d'un exemple non limitatif de réalisation relatif à un support à format carte du type carte mémoire au Toutefois, il est bien entendu que l'invention s'applique à tout support d'information, quel qu'il soit, dans la mesure où ledit support comporte une apparente polymérisée thermoplastique couche ou durcissable.

Les cartes à puce comportent principalement un micromodule inclus dans un corps de carte.

Le micromodule se compose d'une puce à circuits intégrés connectée à des plots métalliques formant des métallisations affleurantes à la surface du corps de carte et/ou à une antenne noyée dans ledit corps. Selon que le micromodule est connecté à une antenne ou à des plots, la carte à puce est dite, respectivement, à fonctionnement sans contact ou à fonctionnement avec contacts. Dans le cas où la carte dispose des deux modalités de fonctionnement, elle est dite hybride.

Le corps de carte est un parallélépipède rectangle de faible épaisseur dont les dimensions, telles que définies notamment par la norme 7810, sont de l'ordre de 85 mm de longueur, 54 mm de largeur et de 0,76 mm d'épaisseur. Le corps de carte montre de ce fait six

10

15

20

25

faces dont deux grandes faces parallèles et planes. Il se compose d'une ou de plusieurs couches superposées, une couche dudit corps apparaissant à chacune des grandes faces. Ces couches apparentes sont imprimées et montrent un motif quelconque coloré ou non. Elles sont éventuellement recouvertes d'un film de protection transparent.

Les différentes couches du corps de carte et, en particulier, les couches apparentes dudit corps, sont polymérisées thermoplastiques ou thermodurcissables. Elles comprennent donc un polymère d'un ou plusieurs monomères. Des polymères sont par exemple l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polycarbonate (PC), le polyéthylène téréphtalate (PET), polychlorure de vinyle (PVC). polyméthylméthacrylate (PMMA), ou tout autre dérivé polymérique du système acrylique ou méthacrylique.

La ou les couches du corps de carte sont de couleur blanche ou blanchâtre. Cette couleur peut être améliorée par l'ajout, dans la composition du corps de carte, d'une charge minérale, par exemple, du carbonate de calcium ou du dioxyde de titane. A noter que la couleur blanche n'est pas limitative et que certains corps de carte sont, avant impression, colorés voire même transparents dans le cas d'un corps de carte en PMMA par exemple.

Le procédé d'impression de l'invention comporte différentes étapes.

Une première étape est relative à un mélange en phase liquide d'au moins un liant polymérisable, d'au moins un composé photochromique et, avantageusement d'au moins un réactif. Le mélange obtenu est liquide, plus ou moins visqueux.

10

15

20

25

30

Le liant polymérisable est un liant destiné à former la structure polymérisée ou réseau polymérique de la ou des couches apparentes du corps de carte et des autres couches dudit corps. Il comporte un ou plusieurs monomères ou oligomères, un ou plusieurs polymères, un réactif de la polymérisation desdits monomères ou oligomères, un réactif destiné à une polymérisation voire à une post-polymérisation des polymères, ainsi que divers autres composés ou additifs, par exemple une charge minérale destinée au blanchiment de la carte et un solvant.

Les composés photochromiques sont des composés susceptibles de subir une transformation réversible induite par une radiation électromagnétique entre deux états possédant des spectres d'absorption différents. Un premier état est caractérisé par un premier spectre au moins une bande d'absorption qui comporte d'absorption et un second état est caractérisé par un second spectre d'absorption qui comporte, lui aussi, au moins une bande d'absorption. Dans leur premier état, les composés photochromiques sont normalement incolores spectre d'absorption n'appartient et leur domaine visible, c'est-à-dire au domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 780 nm. Toutefois, une bande d'absorption dudit spectre se situe hors du domaine visible, dans le domaine des Ultra-Violets, c'est-à-dire dans le domaine dont les longueurs d'onde sont comprises entre 20 et 400 nm. Préférentiellement, ladite bande se situe domaine allant de 200 à 400 nm. Aussi, un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans bande d'absorption précitée est susceptible provoquer une transformation du composé photochromique, du premier état vers le second. Cette transformation

peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Le temps de passage du premier état au second est très court, inférieur à une valeur de l'ordre de 20 ns., dans un exemple de 40 à 50 ps. pour des spironaphtooxazines. Sous leur second état, les composés photochromiques 5 absorbent une partie de la lumière qu'ils reçoivent, puisque leur spectre d'absorption comporte, second état, des bandes situées dans le domaine visible. Lesdits composés photochromiques apparaissent 10 donc colorés. La transformation est réversible et, étant donné que le second état est métastable, composé photochromique dans son second état susceptible de se transformer dans son premier état stable. Selon la manière dont s'effectue transformation des composés photochromiques du second 15 état vers le premier état, lesdits composés sont soit photoréversibles, soit thermoréversibles, photothermoréversibles, soit multiphotochromes ou soit électrochimiques.

Les composés photochromiques de l'invention peuvent être simplement dissous dans le solvant du mélange ou avantageusement contenus dans des micro-particules ou micro-capsules qui se dissolvent dans ledit solvant, libérant ainsi lesdits composés dans le mélange. Ils sont solubles dans le liant polymérisable. A cet effet, des chaînes, par exemple hydrophiles, peuvent avantageusement être greffées sur lesdits composés.

En pratique, le mélange de l'invention comporte trois composés photochromiques incolores différents : un premier, un second et un troisième composés. Le premier composé apparaît, dans son second état, jaune ou vert, le second composé apparaît, dans son second état, rouge magenta et le troisième composé apparaît, dans son second état, bleu cyan. On choisit ces

10

15

20

25

30

composés de manière à ce que, dans le mélange, la bande d'absorption du premier composé dans son premier état se distingue suffisamment de la bande d'absorption du second composé dans son premier état, lesdites bandes outre suffisamment distinguant en de d'absorption du troisième composé dans son premier Aussi, dans le mélange, il est possible d'irradier sélectivement un des composés dans sa bande d'absorption pour provoquer sa transformation, sans que la transformation des autres composés se produise.

Des composés photochromiques, qui peuvent avantageusement être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des composés spiranniques bi ou polycycliques possédant un atome de carbone commun à deux cycles : l'atome spirannique. Parmi ces composés, les spirooxazines et les spiropyranes et composés dérivés réagissent, sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique h, selon la réaction suivante :

premier état

second état

forme non plane

forme plane

leur premier état, les cycles de l'atome spirooxazines et spiropyranes spirannique des répartissent dans l'espace de manière orthogonale et apparaissent incolores. Cependant, dans leur apparaissent état, ces cycles forment un plan et colorés. De plus, ces composés ont la propriété de pouvoir être mélangés dans un milieu polymérique tout en conservant, dans un tel milieu, leur propriétés photochromiques. Bien entendu, en fonction

nature, par exemple la polarité ou la viscosité du mélange, lesdites propriétés peuvent être modifiées, et, notamment, on peut observer, sur la forme colorée du second état, des effets hypsochromes ou bathochromes qui peuvent aller jusqu'à 80nm..

Bien entendu, d'autres composés photochromiques peuvent être utilisés. Il s'agit, par exemple, des chromènes dont les formules générales sont du type :

Le ou les réactifs sont destinés à fixer le second état coloré et l'état coloré uniquement du ou des composés photochromiques présents dans le mélange et uniquement ce second état coloré. Il s'agit, dans un exemple, de sels de métaux divalents tels que $\mathrm{Mn^{2+}}$, $\mathrm{Ni^{2+}}$, $\mathrm{Zn^{2+}}$, $\mathrm{Ca^{2+}}$, $\mathrm{Pb^{2+}}$, $\mathrm{Cd^{2+}}$, $\mathrm{Mg^{2+}}$, $\mathrm{Co^{2+}}$, $\mathrm{Cu^{2+}}$ généralement associés à un contre ion minéral du type $\mathrm{NO_3^{--}}$, $\mathrm{Cl^{--}}$, $\mathrm{Br^{--}}$, $\mathrm{ClO_4^{--}}$, mais aussi à un contre ion

organique tel que les anions 1-hydroxy-2-naphtoate, 2-hydroxybenzoate, 2-hydroxycarbazole-1-carboxylate, ou encore de complexes organo-métalliques tels que [Ni, acétylacétone, N,N,N',N'-

tétraméthyléthylènediamine]ClO₄, [Ni.acétylacétone.N,N,N',N'tétraméthyléthylènediamine]BPh₄, [Ni.benzoylacétone.N,N,N',N'tétraméthyléthylènediamine]ClO₄.

10 Le mélange comportera toutefois avantageusement d'autres composés.

Il s'agit notamment d'additifs, par exemple des solvants, permettant de séparer les spectres, les bandes d'absorption des composés photochromiques présents dans le mélange de manière à ce qu'un rayonnement laser agisse sur un composé photochromique donné et uniquement sur ce composé photochromique sans possibilité d'interférence.

Il s'agit en outre de différents additifs, tels que des stabilisants anti-UV destinés à protéger le support du vieillissement.

obtenu, comportant les composés Le mélange photochromiques est alors, selon l'invention, répandu sur un support de fabrication de la couche à imprimer du corps de carte. Ce support est constitué, dans un d'un fond et de côtés latéraux formant un exemple, cadre. Cette cavité peut contenir une ou plusieurs polymérisées ou sous-couches précouches ou corps de carte ainsi polymérisées du éventuellement, un micromodule inséré dans lesdites couches ou sous-couches.

On irradie ensuite le mélange répandu sur le support de fabrication de la couche à imprimer par un rayonnement électromagnétique laser dont la longueur

15

20

25

d'onde appartient au domaine des UV et, préférentiellement, au domaine s'étendant de 200 à 400 nm, et correspondant à une bande d'absortion d'un et un seul composé photochromique présent dans le mélange, de manière à ce que ledit composé se transforme dans la forme colorée de son second état. On notera que puissance des irradiations laser peut être modulée, notamment en fonction de la longueur d'onde, de manière à ce que, par exemple, la réponse photochromique soit elle-même modulée, les couleurs obtenues étant de ce fait nuancées.

lorsque le mélange comporte n Ainsi, composés photochromiques différents où n est un nombre entier, il peut être irradié par n rayonnements laser, chaque rayonnement laser ayant une longueur d'onde donnée susceptible d'induire la transformation d'un et un seul composé photochromique parmi les n composés. Autrement les n composés photochromiques sont sensibles respectivement et uniquement aux n longueurs d'onde des rayonnements laser irradiant le support. Plus particulièrement, dans le cas où le corps de carte comporte trois composés photochromiques incolores dans leur premier état et, respectivement, vert ou jaune, rouge magenta et bleu cyan dans leur second état, l'irradiation s'effectue par trois rayonnements longueur d'onde différente du domaine des particulier du domaine précité allant de 200 à 400 nm, premier rayonnement étant à l'origine transformation du premier composé sous sa forme verte ou jaune, un second rayonnement étant à l'origine de la transformation du second composé sous sa forme rouge magenta et un troisième rayonnement étant à l'origine de la transformation du troisième composé sous sa forme bleue cyan. L'impression est alors polychromique.

5

10

15

20

25

10

15

20

25

30

L'irradiation est effectuée par les rayonnements successivement simultanément. Elle laser, ou dirigée sur des points précis de la surface de la couche à imprimer, selon le motif désiré. A cet effet, l'irradiation est effectuée point par point, par faisceau laser de diamètre déterminé, ou alors. travers d'un filtre. S'agissant du déplacement relatif rayonnements laser par rapport à la couche carte, différents imprimer du corps de cas possibles : soit le support de fabrication de la couche déplace par rapport aux rayonnements laser conservent une position fixe, soit les rayonnements laser se déplacent par rapport audit support fixe, soit le support de fabrication et les rayonnements laser se Ces déplacements déplacent en même temps. commandés et coordonnés par un ordinateur muni d'un logiciel adapté.

L'irradiation s'effectue avant ou après une étape de pré-polymérisation ou de polymérisation du mélange répandu et/ou d'évaporation du solvant, dans le cas des thermoplastiques. Aussi, selon les cas, l'irradiation s'effectue sur le mélange répandu dans un état liquide plus ou moins visqueux, ou alors dans un état solide pré-polymérisé, c'est-à-dire partiellement polymérisé, ou polymérisé.

le cas où l'étape de polymérisation et/ou Dans d'évaporation du solvant n'a pas été effectuée avant l'irradiation, elle est effectuée après. Cette polymérisation peut se compléter par une polymérisation ou post-réticulation qui aboutit à une fabrication de réseaux réticulés, interpénétrés semi-interpénétrés, -à partir d'une combinaison de deux types de réactions successives procédant de mécanismes différents.

Une autre étape du procédé de l'invention est la fixation, de manière irréversible, des composés photochromiques dans leur second état coloré, manière à ce que le motif d'impression se conserve et ne puisse pas, notamment, changer avec le soleil. Le retour à la forme transparente initiale est ainsi empêché. Cette fixation est réalisée, par exemple, par le réactif de fixation.

un exemple, un spirooxazine, spironaphtooxazine, est bloqué, dans son second état, 10 par un complexe métallique $Zn_{1/2}CO_2ROH$ de la manière suivante :

25

30

5

Dans une autre étape du procédé de l'invention, on fixe, de manière irréversible, la forme incolore des composés photochromiques qui n'ont pas changé d'état. Cette fixation peut s'effectuer par un réactif. On peut aussi détruire la forme incolore par une élévation de température et sous UV, de longueur d'onde inférieure à 200 nm environ. Par exemple, dans le spirooxazines, des UV très courts, de l'ordre de 100 permettent d'aboutir à une destruction liaisons. De même que précédemment, la puissance des UV peut être modulée de manière à moduler la fixation de la forme incolore des composés photochromiques.

fixation définitive ou blocage des formes colorées et non colorées des composés photochromiques

10

15

20

25

30

peut être réalisée ou améliorée par la polymérisation ou de la post-polymérisation du mélange, par exemple, sous l'effet d'une insolation UV de faible longueur d'onde. Cette insolation UV peut aussi déclencher le blocage par les réactifs de fixation sans déclencher de post-polymérisation.

Les étapes de fixation et/ou blocage précitées peuvent être réalisées en même temps. Le blocage des formes colorées et non colorées peut par ailleurs être simplement mécanique, par évaporation des solvants.

Ainsi, les motifs imprimés ne montrent pas de dégradation dans le temps ou sous l'effet de la chaleur ou de la lumière.

La post-polymérisation pourra être localisée. Elle déplacera des produits et sera à l'origine d'une différence d'indice de réfraction, le produit apparaissant alors en relief polychromique.

Enfin, on peut procéder au séchage de la carte imprimée avec évaporation de solvants de manière à obtenir un produit fini.

Grâce au procédé de l'invention, il est possible d'imprimer, de manière directe et positive, environ 20.000 couches apparentes ou faces de carte par heure, qui restent intactes après impression. En outre, motifs imprimés définition des est, en moléculaire. En pratique, elle est limitée, dans le cas où l'irradiation est effectuée au travers d'un filtre, aux dimensions de la trame dudit filtre et, dans le cas où l'irradiation est effectuée point par point, dimensions du faisceau à la surface de la couche irradiée.

10

20

REVENDICATIONS

1. Procédé d'impression d'une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable apparente d'un corps de support d'information portable, caractérisé en ce qu'il comporte des étapes suivantes :

- de mélange

d'un liant polymérisable thermoplastique ou durcissable, et

d'au moins un composé photochromique sensible à un rayonnement laser de longueur d'onde donnée de manière à passer d'un premier état à un second état coloré, et

en vue de former un mélange ;

- d'irradiation du mélange par le rayonnement laser de longueur d'onde donnée ;
 - de fixation du second état coloré ; et,
- de polymérisation du mélange de manière à former la couche polymérisée du corps de support.
 - 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de mélange comprend le mélange d'un réactif destiné à fixer le second état coloré du composé photochromique, la fixation du second état coloré étant ainsi induite par le réactif.
 - 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier état du composé photochromique est incolore.
- 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'étape de mélange s'effectue avec n composés photochromiques différents où n est un nombre entier, et en ce que l'étape d'irradiation s'effectue par irradiation laser à n longueurs d'onde différentes, chaque longueur d'onde étant destinée à

10

15

20

25

30

faire passer un et un seul composé photochromique d'un premier état à un second état coloré.

- 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que n est égal à 3 et en ce qu'un premier composé possède un second état coloré vert ou jaune, un second composé possède un second état coloré rouge magenta, et un troisième composé possède un second état coloré bleu cyan.
- 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnements laser s'effectue de manière simultanée.
 - 7. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'irradiation des n composés photochromiques par les n rayonnement laser s'effectue de manière successive.
 - 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange comporte en outre des additifs permettant de séparer les bandes d'excitation des composés photochromiques présents dans le mélange de manière à ce qu'il n'y ait pas d'interférence.
 - 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'irradiation s'effectue dans le domaine des Ultra-Violets.
 - 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape de post-polymérisation.
- 11. Application du procédé selon l'une des revendications précédentes à l'impression de cartes à mémoire, notamment cartes à puce.
 - 12. Support d'information portable, comportant une couche polymérisée thermoplastique ou durcissable

imprimée apparente d'un corps de support, caractérisé en ce que ladite couche polymérisée comporte :

- un liant polymérisé thermoplastique ou thermodurcissable ; et
- au moins un composé photochromique fixé dans un second état coloré obtenu à partir d'un premier état par irradiation par un rayonnement laser de longueur d'onde donnée.
- 13. Support d'information portable selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il constitue une carte à puce, notamment carte à mémoire.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No FR 97/01044 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03C5/56 B41M3/14 B41M5/28 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03C B41M IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * 1-13 EP 0 530 699 A (MATSUSHITA) 10 March 1993 Α see page 2, line 6 - line 10 see page 17, line 21 - line 24; claims 1,2,5 US 3 615 454 A (CESCON ET AL.) 26 October 1-13 A see column 4, line 22 - line 28 see column 17, line 5 - line 9 see column 21, line 49 - line 56; claims EP 0 327 788 A (SICPA HOLDING) 16 August 1-13 Α 1989 see page 3, line 34 - line 35 see page 6, line 4 - line 7; claim 1 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. ΙX X Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person stilled document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

21 August 1997

Authorized officer

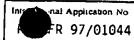
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Magrizos, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

22.09.97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



		R 97/01044
Continua Category	auon) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ucgory	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 0 279 600 A (COURTAULDS) 24 August 1988 see page 3, line 55 - page 4, line 5 see page 4, line 43 - line 49 see page 5, line 13 - line 19; claim 4	1-13

ī

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

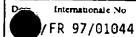
on on patent family members

FR 97/01044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 530699 A	10-03-93	JP 5062247 A JP 5062189 A DE 69202940 D DE 69202940 T US 5543381 A US 5364829 A	12-03-93 12-03-93 20-07-95 18-01-96 06-08-96 15-11-94
US 3615454 A	26-10-71	NONE	
EP 327788 A	16-08-89	GB 2214191 A,B US 5630869 A DE 3885880 D DE 3885880 T JP 1223181 A	31-08-89 20-05-97 05-01-94 14-04-94 06-09-89
EP 279600 A	24-08-88	AU 604093 B AU 1246488 A EP 0301057 A WO 8806306 A JP 1502303 T US 4992347 A ZA 8800796 A	06-12-90 14-09-88 01-02-89 25-08-88 10-08-89 12-02-91 04-08-88

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE





CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE 1B 6 G03C5/56 B41M3/14 CIB 6 B41M5/28 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 G03C B41M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels à porté la recherche Base de données electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégon e 1 Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no, des revendications visées Α EP 0 530 699 A (MATSUSHITA) 10 Mars 1993 1-13 voir page 2, ligne 6 - ligne 10 voir page 17, ligne 21 - ligne 24; revendications 1,2,5 A US 3 615 454 A (CESCON ET AL.) 26 Octobre 1-13 1971 voir colonne 4, ligne 22 - ligne 28 voir colonne 17, ligne 5 - ligne 9 voir colonne 21, ligne 49 - ligne 56; revendications 1,6,7 Α EP 0 327 788 A (SICPA HOLDING) 16 Août 1 - 13voir page 3, ligne 34 - ligne 35 voir page 6, ligne 4 - ligne 7: revendication 1 X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe Catégories speciales de documents cités: "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document anteneur, mais publié à la date de dépôt international document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considère isolèment ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de pnonté ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du mêtier 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "&" document qui fait partie de la même famille de brevets Date à laquelle la recherche internationale à été effectivement achevée Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22. **09** 97 21 Août 1997 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Fonctionnaire autorise Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL · 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, J. May HED-

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième fauille) (juillet 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

Magrizos, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

l	Den Internationale No
i	P R 97/01044

tégorie "	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cites, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinen	no. des revendications visces
-		
	EP 0 279 600 A (COURTAULDS) 24 Août 1988 voir page 3, ligne 55 - page 4, ligne 5 voir page 4, ligne 43 - ligne 49 voir page 5, ligne 13 - ligne 19; revendication 4	1-13

Formutaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième fauille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s) JP 5062247 A	Date de publication
10-03-93	1D 5052247 A	
	JP 5062189 A DE 69202940 D DE 69202940 T US 5543381 A US 5364829 A	12-03-93 12-03-93 20-07-95 18-01-96 06-08-96 15-11-94
26-10-71	AUCUN	
16-08-89	GB 2214191 A,B US 5630869 A DE 3885880 D DE 3885880 T JP 1223181 A	31-08-89 20-05-97 05-01-94 14-04-94 06-09-89
24-08-88	AU 604093 B AU 1246488 A EP 0301057 A WO 8806306 A JP 1502303 T US 4992347 A ZA 8800796 A	06-12-90 14-09-88 01-02-89 25-08-88 10-08-89 12-02-91 04-08-88
	16-08-89	DE 69202940 T US 5543381 A US 5364829 A 26-10-71 AUCUN 16-08-89 GB 2214191 A,B US 5630869 A DE 3885880 D DE 3885880 T JP 1223181 A 24-08-88 AU 604093 B AU 1246488 A EP 0301057 A WO 8806306 A JP 1502303 T US 4992347 A